

WENDELL RANGEL QUEIROZ DE SOUZA

USO DO BIOCARVÃO NA RECUPERAÇÃO DE TECNOSSOLOS FORMADOS POR REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO

LAVRAS – MG

2018

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.com

WENDELL RANGEL QUEIROZ DE SOUZA

USO DE BIOCARVÃO NA RECUPERAÇÃO DE TECNOSSOLOS FORMADOS POR REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira para obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Drª. Maria Lúcia Bianchi

Coorientadora

Drª. Soraya Alvarenga Botelho

LAVRAS – MG

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Souza, Wendell Rangel Queiroz de.
Uso de biocarvão na recuperação de Tecnossolos formados por rejeito de mineração de ferro. / Wendell Rangel Queiroz de Souza. - 2018.
45 p. : il.

Orientador(a): Maria Lúcia Bianchi.
Coorientador(a): Soraya Alvarenga Botelho.
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2018.
Bibliografia.

1. Biochar. 2. bagaço de cana. 3. áreas degradadas. I. Bianchi, Maria Lúcia. II. Botelho, Soraya Alvarenga. III. Título.

WENDELL RANGEL QUEIROZ DE SOUZA

USO DE BIOCARVÃO NA RECUPERAÇÃO DE TECNOSSOLOS FORMADOS POR REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO

USE OF BIOCHAR IN THE RECOVERY OF TECNOSOLS FORMED BY IRON MINING TAILINGS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira para obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 04 de maio de 2018.

Dr[a]. Maria Lúcia Bianchi UFLA
Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo UFLA
Dr. Raphael Nogueira Rezende IFSULDEMINAS

Dr[a]. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

Soraya Alvarenga Botelho
Coorientadora

LAVRAS – MG

2018

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me dar forças para superar os obstáculos e nunca desistir dos meus sonhos.

A minha mãe Islândia pelo seu amor, carinho, ensinamentos, apoio e conforto principalmente nas horas difíceis.

Ao meu pai Everaldo pelos seus ensinamentos, apoio e amizade em todas as horas.

Ao meu padrasto José Carlos pelos conselhos e apoio, sempre.

Aos meus irmãos Anna Daiane, Danilo e Anna Adrielle por sempre acreditarem no meu potencial e por estar sempre ao meu lado incentivando.

A minha namorada Adriana pelo seu amor, companheirismo, amizade e apoio, fazendo tudo pelo meu sucesso, sempre.

Aos meus amigos de república Gustavo (Cocota), Daniel (Formiga) e Neto, pelos momentos de descontração e alegria.

A minha orientadora Drª. Maria Lúcia Bianchi, pela confiança que depositou em mim para a realização deste trabalho, pelos seus ensinamentos, paciência e disposição.

Aos professores Raphael Nogueira Rezende e Leônidas Carrijo Azevedo Melo, pela participação na banca e pelas sugestões que muito contribuíram para a melhoria do trabalho.

A todos os funcionários do Departamento de Ciências Florestais, pelo auxílio, apoio, disponibilidade e ajuda prestada.

À funcionária Raísa Faetti, pela paciência em solucionar todas as minhas dúvidas.

Aos meus amigos Thiago, Paulo, Thomaz e Cilene pela contribuição na realização deste trabalho;

A todos os meus amigos e colegas que ganhei ao longo do mestrado.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Ciências Florestais e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade de realização do mestrado e à CAPES pela concessão da bolsa.

MUITO OBRIGADO A TODOS!

RESUMO

A exploração mineral é uma atividade antropogênica que tem causado muitos danos ambientais, principalmente a degradação dos solos pela deposição de rejeitos nas camadas superficiais, criando solos artificiais altamente degradados. A adição de biocarvão nestes solos pode melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas desse substrato e, consequentemente, a cobertura vegetal. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência da aplicação do biocarvão nos atributos químicos do Tecnossolo formado por deposição de rejeito de mineração de ferro e seu efeito no desenvolvimento inicial de uma espécie utilizada na recuperação de áreas degradadas. Foi coletado o Tecnossolo formado após o rompimento de uma barragem de rejeito de minério de ferro no distrito de Bento Rodrigues - Mariana-MG e retiradas amostras para a realização das análises químicas do material. Foram produzidos biocarvões a partir da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira e da mistura do bagaço com a serragem de madeira, os quais foram caracterizados química e fisicamente, e aplicados em diferentes concentrações (5, 10, 15 %) no Tecnossolo. Após a aplicação, foram plantadas mudas de *Schinus terebinthifolius* e avaliado o desenvolvimento inicial por um período de 70 dias. Após o termino do experimento os Tecnossolos de cada tratamento foram homogeneizados para serem realizadas as análises químicas. As mudas foram avaliadas quanto à altura da parte aérea, o diâmetro do caule, a massa fresca da parte aérea e a massa fresca das raízes, massa seca da parte aérea e massa seca das raízes. Constatou-se variação de algumas propriedades químicas e físicas como o rendimento gravimétrico, teores de materiais voláteis, carbono fixo, teores de cinzas, pH, condutividade elétrica, área superficial especifica, capacidade de troca catiônica e teores de C, N, O e H. A aplicação dos três biocarvões no Tecnossolo, provocou aumento do pH, aumento nos teores de matéria orgânica, disponibilidade de K, P, S e B, redução na acidez potencial, redução na disponibilidade de Ca, Mg, Zn, Cu e Al, redução na capacidade de troca catiônica e na saturação por bases. As melhorias provocadas pela aplicação do biocarvão não refletiram no desenvolvimento inicial da espécie utilizada devido a elevada concentração de Fe no Tecnossolo.

Palavras-chave: Biochar, bagaço de cana, áreas degradadas.

ABSTRACT

Mining is an anthropogenic activity that has caused several environmental damage, mainly soil degradation by the deposition of tailings in the superficial layers, creating highly degraded sediments. Addition of biochar on sediments can improve their physical, chemical, and biological properties and, consequently, the vegetal cover. The main goal of this work was to evaluate the influence of biochar application on chemical properties of Technosols formed by the deposition of tailings from iron mining and its effect on the initial development of a forest specie that is used in the recovery of degraded areas. Technosol samples which were formed after the rupture of an iron ore tailing dam in the district of Bento Rodrigues - Mariana-MG, were collected. Biochars were produced from different biomasses: waste of sugar cane, wood sawdust and their mixture. Chemical and physical characterization of the biochars were performed. Different doses of each biochar (5, 10, and 15%) were mixed with the Technosol. After applications, *Schinus terebinthifolius* seedlings were planted, and evaluated at 70 days after the initial growth. Thereafter, Technosol samples were homogenate and analyzed. Plant height, stem diameter, fresh mass of shoot and root and the dry mass of the shoot and the root of the seedlings were evaluated. Chemical and physical properties such as gravimetric yield, volatile materials, fixed carbon, ash content, pH, electrical conductivity, specific surface area, cation exchange capacity and C, N, O and H content showed variation. All biochar application in the Tecnosols increased pH, organic matter contents, and availability of K, P, S and B. They also had decreased the potential acidity, availability of Ca, Mg, Zn, Cu and Al, cation exchange capacity, and base saturation. The improvement caused by biochar did not affect seedling initial growth due high Fe concentration in the tecnosol.

Keywords: biochar, sugar cane waste, degraded areas.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO....9
2 REFERENCIAL TEÓRICO....10
2.1 Tecnossolos formados por mineração....10
2.2 Biocarvão....11
3 MATERIAL E MÉTODOS....17
3.1 Coleta da matéria-prima para produção do biocarvão....17
3.2 Produção do biocarvão....17
3.3 Caracterização físico-química do biocarvão....18
3.3.1 Rendimento gravimétrico....18
3.3.2 - Análise química imediata....18
3.3.2.1 Teor de voláteis....18
3.3.2.2 Teor de cinzas....19
3.3.3 Análise Termogravimétrica....19
3.3.4 Análise elementar....20
3.3.5 Isoterma de adsorção....20
3.3.6 Área superficial estimada....21
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura....21
3.3.8 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)....22
3.3.9 Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica (C.E.)....22
3.4 Coleta do Tecnossolo....22
3.5 Caracterização química e física do Tecnossolo....23
3.6 Montagem do experimento em casa de vegetação....23
3.7 Análise estatística....24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO....25
4.1 Análise termogravimétrica....25
4.2 Rendimento termogravimétrico e análise química imediata....26
4.3 Caracterização físico-química do biocarvão....27
4.4 Caracterização do Tecnossolo tratado com biocarvão....31
4.5 Efeito da aplicação dos biocarvões sobre o desenvolvimento da aroeirinha....34
5 CONCLUSÃO....38
REFERÊNCIAS....39

1 INTRODUÇÃO

O histórico do uso do solo mostra que as alterações ambientais nem sempre dão lugar a um novo sistema ecológico sustentável. A atividade de mineração é um exemplo de perturbação dos ecossistemas que causa alto impacto ambiental sobre as áreas em exploração e seu entorno. Os rejeitos produzidos por atividades de mineração de metais representam problemas ambientais de longo prazo, pois a deposição destes materiais acaba criando solos artificiais, também conhecidos com Tecnossolos, que inibem a regeneração da vegetação.

Além de altas concentrações de elementos tóxicos fito-disponíveis especialmente Al, Cu, Fe e Zn, o estabelecimento da planta nestas áreas cobertas por rejeito é muitas vezes inibido por características extremas do solo, como pH muito baixo (2-4) ou muito alto (8-10), matéria orgânica praticamente zero, baixa capacidade de troca de cátions, baixa capacidade de infiltração da água, baixa disponibilidade de nutrientes, solos compactados, etc. Assim, alterações que possam melhorar as propriedades físico-químicas são importantes para a recuperação do solo e, consequentemente, para o estabelecimento da cobertura vegetal no local.

A aplicação do biocarvão (*biochar*, em inglês) foi proposta como forma sustentável de melhorar solos altamente degradados (LEHMANN; RONDON, 2006). De acordo com os autores, o biocarvão é um condicionador do solo que melhora o crescimento da planta, retendo os nutrientes que seriam lixiviados, disponibilizando-os para a planta por mais tempo. Outras vantagens são a melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo devido ao seu alto teor de matéria orgânica (LEHMANN et al., 2003; GRABER et al., 2010; GUL et al.; 2015).

O biocarvão tem uma influência significativa nos atributos do solo, podendo proporcionar uma nova perspectiva para enfrentar o desafio da revegetação em Tecnossolos formados por deposição do rejeito da mineração. Sendo assim, é necessária a adequação do biocarvão como ferramenta para recuperação dos solos altamente antropizados.

Desta forma, a presente pesquisa objetivou avaliar a influência da aplicação do biocarvão nos atributos químicos do Tecnossolo formado pela deposição de rejeito de mineração de ferro e seu efeito no desenvolvimento inicial de uma espécie florestal utilizada na recuperação de áreas degradadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Tecnossolos formados por mineração

A exploração mineral é uma atividade antropogênica, que tem efeitos severos na qualidade do solo em todo o mundo (FELLET; MARMIROLI; MARCHIOL, 2014; FORJÁN et al., 2016). As atividades de mineração geram uma grande quantidade de resíduos de rochas e rejeitos que são depositados na superfície do solo, os quais são frequentemente muito instáveis e tornam-se fontes de poluição (WONG, 2003). Além disso, a deposição desse rejeito dão origem aos chamados Tecnossolos (INTERNATIONAL UNION OF SOIL SCIENCE - IUSS, 2006).

Os Tecnossolos são solos profundamente modificados pela ação antropogênica e suas propriedades e pedogênese são definidas pela atividade local (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATONS - FAO, 2015). Apresentam 20% ou mais de artefatos humanos em uma profundidade de um metro; são encontrados matérias artificiais resistentes; camadas de materiais inconsolidados; podem ser recobertos por um horizonte de solo natural que permite o reflorestamento, e estão presentes em aterros, rodovias, áreas urbanas e áreas mineradas.

De acordo com a International Union of Soil Science - IUSS (2014) são considerados artefatos humanos substâncias líquidas ou sólidas que apresentem uma ou duas das seguintes características: substâncias criadas ou substancialmente modificadas pelos humanos como parte de processos industriais ou manufaturados; substâncias trazidas à superfície pela atividade humana, considerando que as mesmas estavam em profundidade e não sofriam influência dos processos superficiais. Essas substâncias foram depositadas em um ambiente com propriedades diferentes daquele que a originou e conservam as características químicas e mineralógicas de quando foram escavadas, modificadas ou manufaturadas.

Os Tecnossolos estão presentes em qualquer área onde a atividade humana construiu um solo artificial, seja pela sobreposição do solo natural ou pela extração de material em subsuperfície. Assim os solos das zonas urbanas, estradas, minas, ferrovias são classificados como Tecnossolos. Comparados aos solos em áreas rurais, que também são influenciados pelas atividades humanas, os Tecnossolos apresentam, em geral, cargas altas de contaminantes, materiais de origem diversos e composições químicas extremas (PUTRINO,

2017), criando nesses solos habitats artificiais que enfrentam dificuldades para estabelecer e manter a vegetação (WONG, 2003).

A recuperação de áreas degradadas pela atividade da mineração normalmente envolve atividades que têm o objetivo de restabelecer a vegetação (ALMEIDA; SANCHEZ, 2005). A recuperação do solo depende de complexos processos químicos, físicos e biológicos, no qual o objetivo é promover o estabelecimento do horizonte A do solo, onde esses processos sejam catalisados pela biosfera, surgindo outros horizontes conforme o condicionamento natural do solo. Desta forma, é necessário interferir em um ou mais fatores de formação do solo, na tentativa de acelerar sua gênese (KITAMURA et al, 2008).

Dentro deste contexto, alguns autores relatam que a adição de biocarvão em solos de mineração pode melhorar a cobertura vegetal, proporcionando o desenvolvimento das raízes e promovendo maior biomassa tanto de parte aérea como de raízes das plantas (ANAWAR et al., 2015; BRENNAN et al., 2014; ROBERTS et al., 2015).

2.2 Biocarvão

O biochar ou biocarvão é o produto da degradação térmica de materiais orgânicos com entrada de oxigênio controlada (pirólise). A designação biocarvão ainda é diferenciada de carvão com base na utilização final desses dois produtos. Enquanto o carvão é produzido pela degradação térmica da matéria orgânica para a produção de combustível e energia, o biocarvão pode ser aplicado no solo para o estoque de carbono e gestão de resíduos agrícolas e florestais (LEHMANN; JOSEPH, 2009). O estudo do biocarvão ganhou importância com a identificação da designada “Terra Preta de Índio” da Amazónia. Segundo Lal (2009) as terras desta região foram utilizadas por algumas tribos, sendo caracterizada por grandes manchas de terras enriquecidas com biomassa carbonizada pelos agricultores. Estudos revelam que estas manchas de terra preta e férteis têm por volta de 7000 anos, contendo três vezes mais Nitrogênio e Fósforo que os solos circundantes e além de maior teor de matéria orgânica.

As características químicas, físicas e físico-químicas do biocarvão, geralmente variam de acordo com o processo de queima e seus desdobramentos, como por exemplo, o tipo de pirólise (temperatura, tempo de retenção, controle de oxigênio), granulometria e tipo da biomassa (MADARI et al., 2009). Apesar desta variabilidade, alguns autores, utilizando diferentes tipos de biocarvão, constataram um incremento na fertilidade do solo, além de melhoria nas propriedades químicas, físicas e biológicas (LEHMANN et al. 2003; STEINER et al., 2007). Isso porque o biocarvão ocasiona ao solo, elevação dos níveis de pH, Ca

trocável, P extraível, CTC, e também na capacidade de agregação das partículas do solo (KÄMPF et al., 2003). Outra vantagem que pode-se associar à aplicação do biocarvão como condicionador do solo, é a utilização deste produto para o estoque de carbono atmosférico, oferecendo desta forma potencial de mitigação climática (LEHMANN et al., 2011). A adição do biocarvão ao solo é amplamente defendida por uma variedade de razões relacionadas à sustentabilidade (JEFFERY et al., 2015).

A alta CTC observadas em solos com a presença do biocarvão, ocorre em razão da oxidação do carbono e a formação de grupos carboxílicos. De acordo com Lehmann et al. (2005), a formação de grupos carboxílicos e outros grupos funcionais com cargas negativas em diferentes faixas de pH pode ser resultado do processo de oxidação das partículas superficiais do carvão, adsorção de grande quantidade de matéria orgânica sobre as superfícies do biocarvão, ou o efeito combinado de ambos.

Inicialmente os biocarvões podem conter carga líquida positiva ou líquida negativa, mas geralmente possuem capacidade de troca de cátions (CTC) baixa comparado à matéria orgânica do solo em massa (LEHMANN, 2007, CHAN; XU, 2009). No entanto, a biodegradação do biocarvão no solo é considerada um processo relativamente lento resultando na mobilização do carbono e na alteração das propriedades da superfície do carvão, provocando aumento na concentração de sítios quimicamente reativos que contribuem para a CTC do solo (SINGH; SINGH; COWIE, 2010).

A disponibilidade de nutrientes para as plantas variam em função do pH do solo. A aplicação do biocarvão no solo pode elevar o pH e esta elevação pode influenciar na disponibilidade de P, o qual é muito dependente do pH. Pode-se ter como exemplo, os solos ácidos ($pH<6,0$), onde formam-se substâncias insolúveis de fosfato de alumínio e fosfato de ferro, por outro lado em solos alcalinos ($pH>8,5$) formam os fosfatos de cálcio ($Ca_3(PO_4)_2$), que são insolúveis. A adição de biocarvão, que possui elevada capacidade de troca iônica, pode alterar a disponibilidade de P pela alteração do pH, uma vez que os biocarvões frescos possuem sítios positivos que possibilitam realizar trocas de ânions, os quais irão competir com os sítios do Al^{3+} e do Fe^{3+} pela sorção do P. Dessa maneira a superfície do biocarvão pode reter P e viabilizar mais tarde para ser disponibilizado para a planta (DELUCA; MACKENZIE; GUNDALE, 2009).

Lu et al. (2017) observaram a redução da concentração de Cd, Cu, Pb e Zn após aplicação de biocarvão de palha de arroz e de palha de bambu nas concentração de 5% em

solos contaminados. Rodriguez-Vila et al. (2015) trabalhando com aplicando de biocarvão em solos contaminados pela mineração, perceberam aumento na biomassa e redução nas concentrações de metal em espécies de plantas de *Brassica juncea* L. quando cultivadas para a fitostabilização destes solos. A imobilização de outros contaminantes no solo também foram observadas por Liu et al. (2015). De acordo com esses autores a eficiência na adsorção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de dois a quatro anéis foi significativa em solos tratados com biocarvão.

Em relação à aplicação do biocarvão no solo, dois aspectos são muito importantes, o primeiro é a sua estabilidade em relação à decomposição e o segundo é a sua habilidade superior em reter nutrientes quando comparado a solos ricos em matéria orgânica (LEHMANN, 2007). Estes aspectos fazem do biocarvão um material excelente na retenção e disponibilização de nutrientes do solo para as plantas, promovendo melhoria no crescimento, nutrição das plantas e, consequentemente, aumento na produtividade das culturas (LEHMANN et al., 2003; STEINER et al., 2007). Estudos realizados por Major et al. (2010) mostraram que uma única aplicação de biocarvão para um solo tropical infértil e ácido aumentou a produtividade da cultura até pelo menos 4 anos após a aplicação; ou seja; uma única aplicação do biochar pode fornecer benefícios ao longo de várias estações de cultivo.

Segundo Liang et al. (2006) duas razões para uma significante eficiência do biocarvão em reter nutrientes, podem ser atribuídas ao fato do carvão pirogênico apresentar maior densidade de carga negativa por unidade de área superficial e, consequentemente, uma maior densidade de carga; além disso acredita-se que o carvão pirogênico apresenta maior superfície específica para a adsorção de cátions.

2.3 Influência das condições de pirólise nas características do biocarvão

A pirólise é conhecida como um processo de carbonização da madeira ou qualquer material rico em carbono, os quais sofrem decomposição por degradação térmica. Tanto a matéria prima utilizada quanto a tecnologia de processamento irão determinar os produtos gerados no final do processo da pirólise. O processo pode ser ajustado para a produção de biocarvão, bio-óleo ou gás (MA et al., 2012).

De acordo com a forma como o processo ocorre, a pirólise pode ser classificada de três formas: pirólise lenta, rápida e o processo denominado pirólise "*flash*" (BAHNG et al., 2009). As pirólises rápida e "flash" são comumente usadas na para a obtenção de gás e óleo, visto que a taxa de aquecimento é elevada, o que favorece a perda de massa e maior liberação de

gases e vapores condensáveis. Por outro lado, no processo de pirólise lenta, a taxa de aquecimento, que varia de 1 a 20 ºC por minuto e tempos de residência maiores, promovem a transformação do material com maior formação de produto sólido (DUTTA et al., 2012).

Diante dos diversos processos de pirólise utilizados na degradação térmica de biomassas, Lehmann (2007) propôs um modelo de pirólise, no qual o autor afirma que a temperatura ótima para produção do biocarvão está em torno de 450-550°C com ausência parcial ou total de oxigênio. Neste processo, 100% da biomassa inserida no sistema, com as temperaturas ótimas e controle do oxigênio, obtém-se 50% de bio-óleo que podem ser utilizados para diversos fins, se obtém 50% de biocarvão. O autor ainda afirma que a pirólise a alta temperatura (tipicamente acima de 700 °C), que é mais comumente chamada de gaseificação, é menos apropriada neste contexto, pois produz quantidades muito menores de biocarvão.

Zhao et al. (2013) afirmam que as propriedades do biocarvão que são mais influenciadas pela temperatura são: produtividade, recalcitrância, pH e material volátil.

A produtividade do biocarvão e os produtos gerados ao fim do processo são altamente dependentes do tipo de pirólise utilizada (Tabela 1).

Tabela 1 - Rendimento dos produtos de acordo com o processo de pirólise utilizada

TIPO DE PIRÓLISE	CONDIÇÕES		RENDIMENTO (%)		
	Temperatura(°C)	Permanência	Biocarvão	Bio-óleo	Gases
Lenta	500 (250-750)	5-30 min (min-dias)	35 (2-60)	30 (0-60)	35 (0-60)
Intermediária	500 (320-500)	10-20 seg (min)	20 (19-73)	50 (18-60)	30 (9-32)
Rápida	500 (400-750)	1 seg (1-5 seg)	12 (0-50)	75 (10-80)	13 (10-30)
Gaseificação	>750	10-20 seg	10	5	85

As informações entre parênteses referem-se ao alcance das observações dos processos mencionados.

Fonte: Brownsort (2009).

Kim et al. (2012) trabalhando com pirólise rápida, avaliaram o rendimento de biocarvões produzidos de *Pinus rigida* em três diferentes temperaturas: 300, 400 e 500 ºC. Os autores constataram que o rendimento caiu significativamente de 60,7 a 14,4% quando as temperaturas foram de 300 para 500 ºC. Os autores ainda afirmaram que os biocarvões produzidos em 400 e 500 ºC apresentaram carbonos remanescentes rearranjados em forma estável e com estrutura aromática ordenada. Tan et al. (2014) trabalhando com produção de biocarvão provenientes de lodo de esgoto em diferentes temperaturas (500, 600, 700, 800 e

900 ºC) observaram um aumento do índice pH, aumento do teor de cinzas e perda de produtividade com a elevação da temperatura. De acordo com os autores, os elementos N, H e O são perdidos como grupos funcionais nos materiais voláteis.

A recalcitrância do biocarvão, pode ser atribuída à presença predominante de compostos aromáticos. O biocarvão produzido à baixa temperatura (< 600 °C) geralmente é caracterizado principalmente por conter estruturas amorfas e cristalitos tuboestráticos. Com o aumento da temperatura de carbonização, acima de 600 °C, as folhas de grafite vão se ordenando, e a quantidade de material volátil do resíduo para o biocarvão tende a diminuir. Biocarvão produzido a baixas temperaturas normalmente são mais ácidos, à medida que a temperatura de produção aumenta o pH do biocarvão obtido tende à aumentar. Quanto mais recalcitrante o biocarvão, mais rápido será sua degradação após a aplicação no solo (HOSSAIN et al., 2011).

Algumas propriedades dos biocarvões são influenciadas predominantemente pela temperatura, enquanto outras pelas características da matéria-prima (ZHAO et al., 2013). Desta forma, a utilização de diferentes técnicas de pirólise ocasionam diferenças na quantidade e qualidade dos produtos obtidos. De acordo com o tipo de produto que se deseja obter é possível ajustar as condições do processo conforme o produto desejado (NGUYEN; LEHMANN, 2009).

2.4 Matéria prima e sua influência nas características do biocarvão

As matérias-primas mais utilizadas na produção de biocarvão são as biomassas vegetais, que são formadas de três compostos principais: a celulose, hemiceluloses e lignina. Segundo Kwapinski et al. (2010) a proporção destes compostos na biomassa determina como ocorrerá a liberação de C volátil no bio-óleo e gás, e a estabilização do C que permanecerá no biocarvão após a pirólise.

A forma como se comporta cada componente durante a pirólise, está relacionado à degradação dos mesmos em temperaturas diferentes, liberando compostos distintos. As hemiceluloses, por exemplo, são degradadas na faixa de temperatura entre 220 a 315 ºC, ocasionando a liberação de elevadas quantidades de dióxido de carbono, principalmente pelo fato das hemiseluloses possuírem elevada quantidade de carboxilas. A celulose, sofre degradação na faixa de temperatura entre 315 e 400 ºC, onde é observada a liberação de monóxido de carbono proveniente da quebra estrutural térmica de grupos carbonila e carboxila. A lignina por sua vez, possuí elevado teor de anéis aromáticos e metoxilas em sua

composição e durante o processo de pirólise libera bastante hidrogênio e metano, no entanto a degradação desse componente ocorre em faixa de temperatura maior, tendo início a 150 ºC até 900 ºC (GHANI et al., 2013).

Estudos realizados por Elyounssi et al. (2012) demostraram que a degradação térmica variou nos intervalos de 260 a 299 ºC para degradação das hemiceluloses, e 315 a 355 ºC para celulose; sendo que a lignina apresentou um pico de degradação a 355 ºC. Os autores afirmam que a degradação dos componentes quando misturados, no caso das amostras de madeira estudadas, apresentam resultados com pequeno desvio quando comparados à degradação dos mesmos componentes individualizados.

Zhao et al. (2013) avaliaram as propriedades dos biocarvões que variavam em função da temperatura e da matéria-prima e observaram que a CTC, o conteúdo de C e C fixo, assim como a concentração de minerais e o teor de cinzas sofreram maior alteração em função da matéria-prima selecionada para produção do biocarvão.

O biocarvão proveniente de palhas de vegetais apresentam maior teor de cinzas e nutrientes e menor área superficial e estabilidade térmica; quando comparado com o biocarvão oriundo de material lenhoso (KLOSS et al., 2012), que demostrou comportamento inverso. Jiang et al. (2016) observaram maior capacidade de adsorção de metais por biocarvões produzidos de madeira de folhosas quando comparado com os biocarvões de madeira de coníferas. Segundo os autores isso ocorre devido à alta porosidade, área superficial total, capacidade de tamponamento de pH, alcalinidade e CTC no lenho das folhosas.

Diversos autores já demostraram que a matéria-prima exerce grande influência nas propriedades do biocarvão (KLOSS et al., 2012; ZHAO et al., 2013; JIANG et al., 2016, VEIGA et al. 2017; CONZ et al., 2017). Desta forma a caracterização do biocarvão, assim como as formas de produção e interação com o ambiente pode fornecer informações importantes acerca dos efeitos de curto prazo da aplicação do material e podendo ser usados para avaliar o potencial do mesmo em casos específicos (BREWER et al., 2011).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta da matéria-prima para produção do biocarvão

Para produzir o biocarvão foi utilizada a serragem de madeira e bagaço de cana-de-açúcar. Essas matérias-primas foram utilizadas devido à grande disponibilidade no Brasil.

3.2 Produção do biocarvão

Para a produção do biocarvão as biomassas foram previamente secas em estufa a 105 ± 3 °C por, aproximadamente 24 horas, em seguida foram moídas e passadas por peneira com malha de 2,5 mm e pesadas para obtenção da massa seca. A carbonização foi feita em forno tipo mufla em cilindros fechados (para evitar o fluxo de oxigênio durante a pirólise) com capacidade de 4 L de biomassa (Figura 1).

Figura 1 - Visão geral do forno mufla (A), visão da parte interna do forno e posicionamento dos cilindros metálicos (B).



Fonte: Do autor (2018).

Os materiais foram carbonizados empregando-se uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10°C min^{-1} até atingir a temperatura final desejada de 300 °C, permanecendo na temperatura final por 1 hora. Após a carbonização o material passou por análises e caracterização físico-química.

3.3 Caracterização físico-química do biocarvão

3.3.1 Rendimento gravimétrico

Após serem retirados do forno, os cilindros foram resfriados ao ar livre por 30 min, em seguida os biocarvões foram pesados em balança semianalítica para obtenção de massa seca. O rendimento gravimétrico de biocarvão (RGB) foi expresso pela relação entre a massa do biocarvão e a massa da biomassa seca utilizada (Equação 1).

$$\mathbf{RGB} = \frac{MB}{\mathrm{MMS}} \times 100 \qquad \mathbf{(1)}$$

Em que:
RGB (%) = rendimento gravimétrico de biocarvão com relação a biomassa seca;
MB (g) = massa de biocarvão com relação à base seca,
MMS (g) = massa da biomassa seca.

3.3.2 - Análise química imediata

As determinações de cinzas, material volátil, umidade e carbono fixo seguiram a metodologia descrita na norma ASTM D1762-84 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM, 2007). Cadinhos de porcelana foram lavados com solução ácida (HCl a 9,5%), secos em estufas aquecidas a 103±2 °C, resfriados em dessecador e pesados. Aproximadamente 1,0 g de cada amostra foi adicionada ao cadinho, que foi aquecido à 103±2 °C por 2 h. Após este processo os cadinhos foram deixados no dessecador por 30 min e pesados.

3.3.2.1 Teor de voláteis

Para determinação do material volátil a mufla foi aquecida a 950 °C e os cadinhos foram inseridos na parte mais externa da mufla com a porta da mesma aberta por período de 2 min. Em seguida foram colocados no interior da mufla, ainda com a porta aberta por 3 min. Após esse período, fechou-se a porta da mufla com os cadinhos em seu interior, permanecendo aí por 6 min. Por fim retiraram-se os cadinhos da mufla transferindo-os para o dessecador e deixando-os resfriar por 30 min. Posteriormente foram pesados em balança analítica. O teor materiais voláteis (TMV) foi determinado utilizando a Equação 2:

$$\mathbf{TMV} = \frac{Mi - Ma}{Ma} \times 100 \qquad \mathbf{(2)}$$

Em que:
TMV (%) = teor de materiais voláteis,
Mi (g) = massa inicial da amostra,
Ma (g) = massa após aquecimento da amostra a 950 °C

3.3.2.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado com a mufla aquecida à 750 °C, onde os cadinhos permaneceram por 6 h, sendo retirados e resfriados no dessecador antes da pesagem. As análises para as amostras do biocarvão foram realizadas em duplicata. Os cálculos para obtenção dos valores de teor de cinzas (Tcz) seguiram a Equação 3:

$$\mathbf{Tcz} = \frac{Md}{Mi} \times 100 \qquad \mathbf{(3)}$$

Em que:
Tcz (%) = teor de cinzas;
Mi (g) = massa inicial da amostra,
Md (g) = massa da amostra após aquecimento a 750 °C.

3.3.2.3 Teor de carbono fixo

Para obtenção do teor de carbono fixo (Tcf) , aplicou-se a Equação 4:

$$\mathbf{Tcf = 100 - (TMV + Tcz)} \qquad \mathbf{(4)}$$

Em que:
Tcf (%) = teor de carbono fixo,
100 = percentual total do material;
TMV (%) = teor de materiais voláteis,
Tcz (%) = teor de cinzas.

3.3.3 Análise Termogravimétrica

O comportamento e a estabilidade térmica das matérias-primas foram analisadas por TGA em um analisador Shimadzu DTG 60 H. As curvas termogravimétricas, de perda de massa em função da temperatura, foram obtidas com cerca de 4,00 mg de amostra que passou pela peneira de 200 mesh e ficou retida na peneira de 270 mesh, que em seguida foram

aquecidas da temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}, em atmosfera inerte de N_2 (fluxo de 50 mL min^{-1}).

O estudo da cinética da degradação térmica da biomassa, incluindo a emissão de voláteis, é essencial para o entendimento da dinâmica do processo, visando explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação térmica (CAMARGO, 2006).

3.3.4 Análise elementar

O biocarvão foi analisado quanto aos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Para a análise foi utilizado um analisador universal da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube.

Amostras de aproximadamente 2,00 mg foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1200 °C. O teor de oxigênio foi obtido por diferença em relação aos demais componentes elementares (Equação 6).

$$\mathbf{O\ (\%) = 100 - C\ (\%) - H\ (\%) - N\ (\%) - S\ (\%) - Tcz\ (\%)} \qquad \mathbf{(5)}$$

Em que:
O (%) = teor de oxigênio;
C (%) = teor de carbono;
H (%) = teor de hidrogênio;
N (%) = teor de nitrogênio;
S (%) = teor de enxofre;
Tcz (%) = teor de cinzas.

3.3.5 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é o meio mais comum de avaliar a capacidade de adsorção de um sólido. A avaliação da capacidade de adsorção dos biocarvões foi realizada utilizando-se o azul de metileno.

Para obter as isotermas de adsorção foram pesados 10 mg dos biocarvões e 10 mL de solução de diferentes concentrações (25, 50, 100, 200, 400 e 800) de azul de metileno. Estes foram mantidos sob agitação de 200 rpm, durante 24 horas em agitador mecânico orbital Certomat MO II, na temperatura ambiente (± 25 °C). O material foi centrifugado e a determinação da concentração de equilíbrio foi realizada por leituras no UV-visível, no

espectrofotômetro Biospectro (modelo SP-22 UV) no comprimento de onda de 665 nm para o azul de metileno.

Foram preparadas curvas de calibração com as soluções de concentrações conhecidas do corante. A quantidade de corante adsorvida, por unidade de massa do carvão ativado (mg g^{-1}), foi calculada de acordo com a seguinte equação 6:

$$q_{eq} = \frac{(Co - Ceq) * V}{m} \quad (6)$$

Em que:

C_0 (mg L^{-1}) = concentração inicial;

C_{eq} (mg L^{-1}) = concentração no equilíbrio;

V (L) = volume de adsorvato;

m (g) = massa do material adsorvente.

3.3.6 Área superficial estimada

A área superficial do biocarvão foi estimada utilizando a molécula modelo de azul de metileno. Está molécula tem sido muito utilizada para estimar a área superficial de carvões, carvões ativados e outros materiais, a partir do processo de adsorção (NUNES; GUERREIRO, 2011). Utilizando a área superficial da molécula de azul de metileno é possível estimar a área superficial de outros materiais utilizando a Equação 7:

$$S_{AM} = 1000 * S°_{AM} * qm \quad (7)$$

Em que,

S_{AM} (m^2 g^{-1}) = área do biocarvão acessível ao azul de metileno;

$S°_{AM}$ = área superficial da molécula de azul de metileno (1,93 m^2 mg^{-1});

qm (mg g^{-1}) = capacidade máxima de adsorção de azul de metileno pelos biocarvões

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da superfície do biocarvão foi analisada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA, por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO

Evo40 LEO XVP com tensão de 25kV. As amostras foram fixadas em *stubs* revestidos por película de papel alumínio, utilizando fita dupla face de carbono, em seguida foram recobertas com aproximadamente 20 nm de ouro em aparelho evaporador de ouro (Sputtering –Bal-Tec), para posterior obtenção das micrografias.

3.3.8 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca de cátions dos biocarvões foi determinada pelo método de deslocamento de acetato de amônio, proposto por Gaskin et al. (2008) e modificado por Domingues et al. (2017). Foram pesados 0,20 g de biocarvão que, em seguida, foram colocados em sistema de filtragem a vácuo contendo um filtro de 0,45 µm. As amostras de biocarvão foram então lavadas cinco vezes com 20 mL de água deionizada para remoção de íons solúveis. Em seguida as amostras foram lavadas cinco vezes com 20 mL de acetato de sódio (1 mol L^{-1}, pH 7), para saturar os locais de permuta com Na^+. Depois de saturadas as amostras foram lavadas cinco vezes com etanol para remoção do excesso de Na^+ não adsorvido. Por fim, os íons Na^+ foram deslocados por lavagem com acetato de amônio (1 mol L^{-1}, pH 7, cinco lavagens com 20 mL cada) e analisados por fotometria de chamas Digimed DM 61, para determinação de Na^+.

3.3.9 Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica (C.E.)

As análises de potencial hidrogeniônico (pH) e de condutividade elétrica (C.E.) foram determinadas segundo a metodologia proposta por Rajkovich et al. (2011), em que 1,0 g de biocarvão absolutamente seco (a.s.) foi pesado em frasco de plástico e adicionados 20 mL de água deionizada. A mistura foi agitada em mesa agitadora orbital por 1,5 h. Após agitação, foi utilizado um pHmetro previamente calibrado, com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, para determinação dos valores de pH das amostras.

As amostras foram deixadas em repouso e, após 12 h, foi determinada a C.E. com o auxílio de um condutivímetro previamente calibrado com solução padrão de C.E. igual a 1,4 mS cm^{-1}.

3.4 Coleta do Tecnossolo

Para a realização do experimento foi coletado, na camada de 0-20 cm, o Tecnossolo de rejeito de mineração formado após o rompimento da barragem de rejeitos do Fundão, que atingiram o distrito de Bento Rodrigues pertencente à cidade de Mariana - Minas Gerais.

3.5 Caracterização química e física do Tecnossolo

Os atributos químicos do Tecnossolo foram determinados conforme Embrapa (1997): pH = 7,4; MO = 8,8 g kg^{-1}; K = 51,36 mg dm^{-3}; P = 16,85 mg dm^{-3}; Ca = 2,59 cmolc dm^{-3}; Mg = 0,13 cmolc dm^{-3}; Zn = 17,46 mg dm^{-3}; Fe = 343,04 mg dm^{-3}; Mn = 256,67 mg dm^{-3}, Cu= 1,30 mg dm^{-3}; B = 0,14 mg dm^{-3}; (H+Al) = 0,77 cmolc dm^{-3}; Soma de Bases (SB) = 2,85 cmolc dm^{-3}, CTC_{total} = 3,62 cmolc dm^{-3}, areia = 560 g kg^{-1}, silte = 360 g kg^{-1} e argila = 80 g kg^{-1}.

3.6 Montagem do experimento em casa de vegetação

O biocarvão de bagaço de cana (BBC), o biocarvão de serragem de madeira (BSM) e a mistura de 50% (v/v) de ambas biomassas foram utilizados para compor os tratamentos, os quais foram aplicados no Tecnossolo nas concentrações de 5, 10 e 15 % (v/v). O Tecnossolo foi peneirado (<5 mm) e colocado em vasos com capacidade de três litros. O material de cada vaso foi homogeneizado com a quantidade necessária de biocarvão para cada tratamento. Para o tratamento controle não houve aplicação de biocavão.

Como planta indicadora para avaliar o efeito da aplicação dos biocarvões no Tecnossolo foi utilizada a *Schinus terebinthifolius*. Foi feito o plantio de uma muda por vaso. Foram feitas irrigações em dias alternados para manter a umidade do solo. Foram feitas avaliações da altura da parte aérea (H) e do diâmetro do coleto (D) a cada 7 dias. Após o período de 70 dias as plantas foram retiradas dos vasos, em seguida foram colocadas em sacos de papel e secas em estufa com circulação forçada na temperatura de 65±2 °C por 72 horas, até atingirem massa constante. Depois disso, foram medidas a massa seca da parte aérea (MSPA) e a massa seca das raízes (MSR), também foi calculada a massa seca total (MST) utilizando a Equação 8:

$$\mathbf{MST = MSPA + MSRZ} \quad \mathbf{(8)}$$

Em que:

MST (g) = massa seca total;

MSPA (g) = massa seca da parte aérea;

MSRZ (g) = massa seca da raiz.

O solo das cinco repetições de cada tratamento foi completamente misturado, passado em uma peneira de 2 mm e caracterizado de acordo com a metodologia proposta pela EMBRAPA (2011).

3.7 Análise estatística

O delineamento experimental utilizado foi o delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 3 (BBC, BSM e BBC + BSM) x 3+1 (três diferentes concentrações do biocarvão + controle), com 5 repetições totalizando 50 amostras.

Os dados foram submetidos à análise de variância e regressão, quando significativo, foi utilizado o teste de Tukey a 5% de probabilidade como teste de médias para avaliar se houve diferença entre os tratamentos. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa estatístico R Comander (R Core Team, 2016).

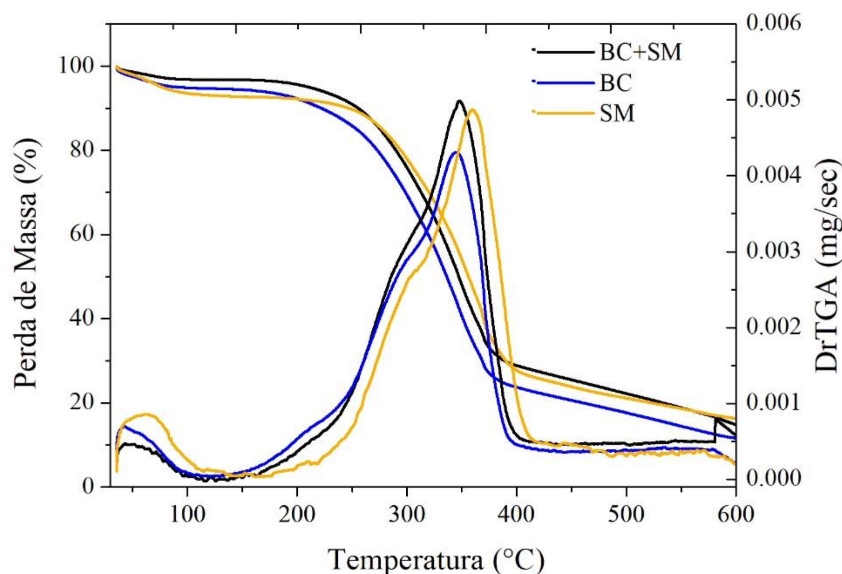
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise termogravimétrica

Na Figura 2 é apresentado o gráfico que indica a perda de massa das biomassas *in natura*: bagaço de cana-de-açúcar (BC), serragem de madeira (SM) e da mistura do bagaço de cana com a serragem de madeira (BC + SM), em função da temperatura.

O bagaço de cana apresenta menor resistência à degradação térmica quando comparado com a serragem de madeira e a mistura do bagaço de cana com a serragem de madeira (Figura 2). Este resultado pode ser atribuído à composição química do bagaço de cana, o qual apresenta um menor teor de lignina quando comparado à biomassa derivada de madeira. O bagaço de cana de açúcar apresenta teor de lignina de 20,9% enquanto que a madeira de eucalipto possui aproximadamente 27,3% (SOARES et al., 2017), demonstrando que, em geral, o bagaço de cana apresenta valores de teor de lignina inferiores à madeira. A degradação da lignina pelo aumento da temperatura é mais lenta e difícil, comparada aos demais compostos orgânicos, que compõem a biomassa (SARKANEN; LUDWIG, 1971).

Figura 2 - Perda de massa em função da temperatura para o bagaço de cana (BC), serragem de madeira (SM) e mistura bagaço de cana com serragem da madeira (BC + SM).



Fonte: Do autor (2018).

De maneira geral, todas as matérias primas apresentam perda de massa com a elevação da temperatura (Figura 2). Nota-se uma maior perda de massa nas matérias primas em dois intervalos de temperatura, um entre 30 e 100 °C, relacionado à perda de água e outro entre

200 e 400 °C, relacionado à perda de hemiceluloses, celulose e início da degradação da lignina (MORALI; YAVUZEL; SENSOZ, 2016; PIRES, 2017; VEIGA, 2017; CONZ et al., 2017). Acima de 400 °C, a perda de massa acontece de forma contínua, como mostra a curva do DTG.

4.2 Rendimento termogravimétrico e análise química imediata

O biocarvão de serragem de madeira (BSM) apresentou rendimento gravimétrico superior aos dos biocarvões de bagaço de cana (BBC) e da mistura do bagaço de cana e serragem de madeira (BBC+BSM) (Tabela 2). Este resultado pode ser atribuído à quantidade de lignina presente na biomassa precursora do BSM. De acordo com Lee et al. (2013), quanto maior o teor de lignina na matéria-prima, maior será o rendimento de biocarvão.

Tabela 2 - Valores de rendimento gravimétrico, teor de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo para cada biocarvão.

Biocarvão	**Rendimento gravimétrico**	**Teor de voláteis**	**Teor de cinzas**	**Carbono fixo**
	(%)			
BBC	58,1b	39,04b	2,56a	58,40a
BSM	66,8a	63,56a	1,06b	35,38b
BBC+BSM	59,7b	34,87b	2,06ab	63,07a

Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna, não diferem pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.
Fonte: Do autor (2018).

O BSM apresentou maior teor de voláteis. Isso está de acordo com outros trabalhos os quais sugerem que os biocarvões provenientes de madeira tem maior conteúdo de material volátil quando comparado aos provenientes de resíduos de culturas agrícolas (ENDERS et al., 2012; ZHAO et al., 2013).

Róz et al. (2015) trabalhando com a maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono, observou valor de 61,8%, para materiais voláteis no biocarvão de eucalipto produzido na temperatura final de carbonização de 300°C. Os valores de materiais voláteis encontrados nesse estudo estão de acordo com o apresentado pela literatura citada.

Com relação ao teor de cinzas, o BSM e o BBC+BSM apresentaram valores inferiores ao BBC. O elevado teor de cinzas do BBC pode estar relacionado à quantidade de minerais presentes no material de origem. De acordo com Mukome et al. (2013) o teor de cinzas varia

em função da composição da matéria-prima, sendo maior em materiais com maior teor de nutrientes. Esse mesmo comportamento foi relatado em outros estudos para a casca de café e bagaço de cana-de-açúcar (VEIGA, 2017; DOMINGUES et al., 2017).

Conz et al. (2017) avaliando o efeito da temperatura de pirólise e da matéria prima nas propriedades agrícolas e na estabilidade do biocarvão observaram que o teor de nutrientes no biocavão derivado da palha de cana-de-açúcar variaram de 0,94 a 2,73 g kg^{-1} para o P; 6,75 a 13,65 g kg^{-1} para K; 2,28 a 3,66 g kg^{-1} para o Mg e 0,60 a 1,09 g kg^{-1} para o S. Por outro lado, para a serragem de madeira, esses valores variaram de 1,10 a 1,06 g kg^{-1} para o P; de 0,25 a 0,27 g kg^{-1} para o K; 0,65 a 0,84 g kg^{-1} para o Mg e 0,29 a 0,26 g kg^{-1} para o S em temperaturas finais entre 350 a 650°C.

Com relação ao teor de carbono fixo, este apresentou comportamento inversamente proporcional ao teor de voláteis e foi maior no BBC e no BBC+BSM (Tabela 2). Domingues et al. (2017), avaliando as propriedades do biocarvão derivado de madeira e biomassas com alto teor de nutrientes, observou valor de 63%, para teor de carbono fixo no biocarvão produzido de bagaço de cana na temperatura final de 350°C, corroborando com o resultado encontrado no presente estudo.

4.3 Caracterização físico-química do biocarvão

Na Tabela 3 são apresentadas as características físicas e químicas dos biocarvões produzidos a partir das diferentes fontes de biomassas utilizadas. Em relação aos resultados de pH, observa-se maior valor para o BBC, o qual é considerado pH básico. De acordo com Lee et al. (2013) durante a pirólise ocorre redução da matéria volátil e aumento na concentração de materiais alcalinos, o que pode acarretar no aumento do pH do biocarvão produzido. Por outro lado, o BSM apresentou um pH de caráter levemente ácido. De modo geral, os biocarvões provenientes de biomassa não madeireira possuem pH mais elevados, devido à presença de carbonatos e outros sais básicos (LEHMANN et al., 2011).

Zhang et al. (2017) ao avaliarem o efeito da matéria prima e da temperatura de pirólise nas propriedades do biocarvão, encontraram valores de pH que variaram de 8,21 a 9,05 e 7,66 a 9,34 para biocarvão de bagaço de cana e casca de amendoim, respectivamente.

A condutividade elétrica (C.E.) do biocarvão é responsável pela troca de íons no solo e quanto maior melhor (JOSEPH et al., 2010). Na Tabela 3 podemos observar que o tipo de biomassa influenciou os resultados de C.E, sendo que BSM apresentou valor de C.E. superior aos BBC+BSM e BBC. Os resultados demonstraram tendências inversas de outros estudos, os

quais apresentam maiores valores de C.E. para biocarvões derivados de produtos não madeireiros (VEIGA, 2017; ZHANG et al., 2017).

Tabela 3 - Características físicas e químicas de biocarvões produzidos de diferentes biomassas.

Biocarvão	**pH em água**	**Condutividade elétrica**	**Área superficial**	**CTC**
		(μS cm^{-1})	**(m^2 g^{-1})**	**($cmol_c$ kg^{-1})**
BBC	7,1a	24,3c	58,2a	12,5ab
BSM	6,3c	54,2a	39,0c	10,1b
BBC+BSM	6,8b	41,9b	51,3b	13,8a

CTC: Capacidade de troca de cátions; **μS cm^{-1}**: microsiemins por centímetro. Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna, não diferem pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

Fonte: Do autor (2018).

Os biocarvões possuem algumas propriedades como a porosidade, área superficial e volume dos microporos formados durante a pirólise, que fornecem espaço para a colonização de microrganismos do solo, e consequentemente, afetam a acessibilidade de substratos e nutrientes em importantes ciclos biogeoquímicos provocados por estes microrganismos (BREWER et al., 2014). Os resultados das análises de área superficial estimada pelo método azul de metileno para os biocarvões são apresentados na Tabela 3. As áreas superficiais estimadas foram relativamente altas quando comparados aos valores relatados na literatura para biocarvões produzidos a baixas temperaturas de pirolise (JEONG; DODLA; WANG, 2015; ZHANG; WANG, 2016), sendo que o menor valor encontrado para esta propriedade foi no BSM. Creamer, Gao e Zhang (2014) caracterizando biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar e biocarvão de madeira de nogueira, produzidos em temperaturas finais entre 300 e 600°C, encontraram valores de área superficial especifica que variaram de 5,20 a 388,30 m^2 g^{-1} e 0,10 a 401 m^2 g^{-1}, respectivamente.

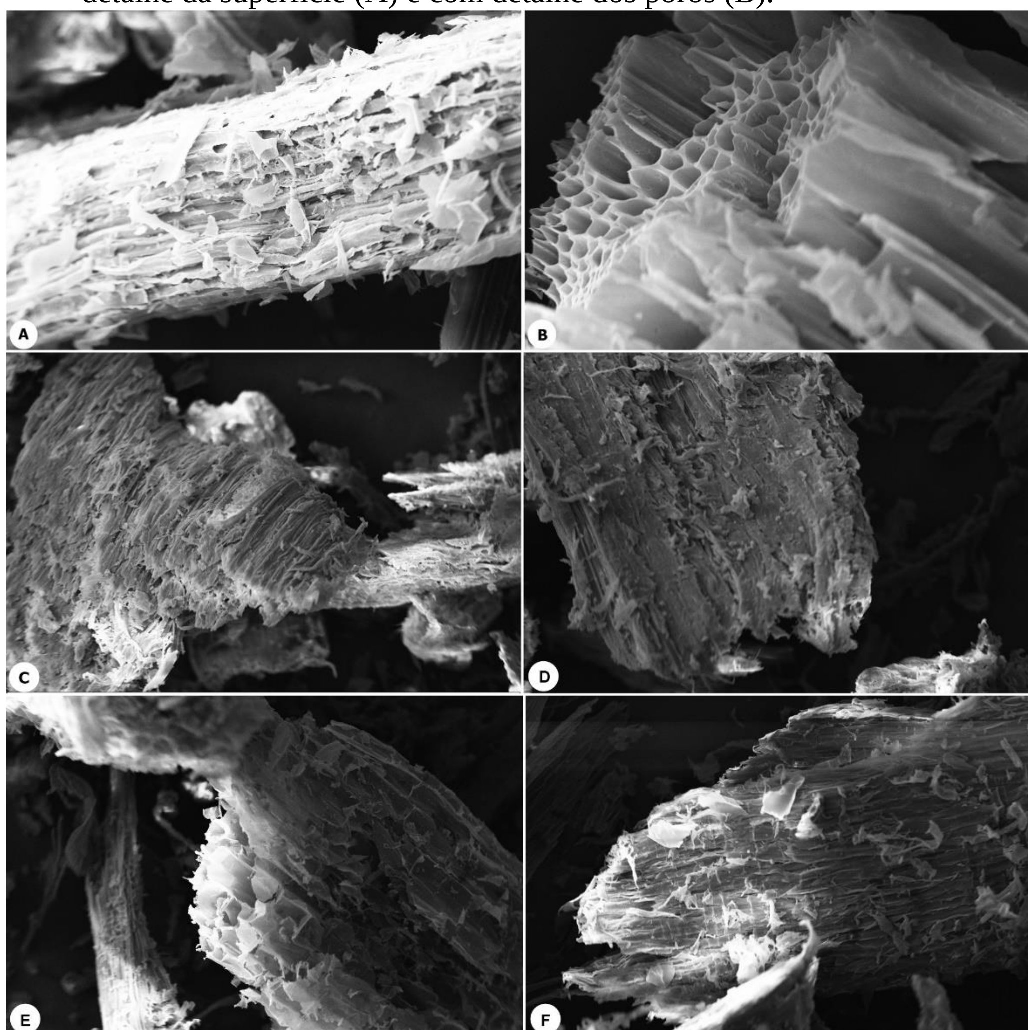
A capacidade de troca de cátions (CTC) é uma função da presença de grupos funcionais oxigenados (carboxílico, fenólico e lactônico) no biocarvão e da área de superfície do material (SULIMAN et al., 2016). É possível observar (Tabela 3) que o BBC+BSM e o BBC não diferiram estatisticamente para os valores de CTC, enquanto que o BSM apresentou resultado inferior quando comparado ao BBC+BSM, no entanto foi significativamente igual ao BBC. O maior valor de CTC do BBC+BSM, pode ser atribuído à combinação de grupos

funcionais carboxílicos da mistura das biomassas precursoras, os quais contribuem para a maior parte da capacidade de troca de cátions entre os grupos funcionais ácidos.

4.3.1 Morfologia da superfície dos biocarvões

A morfologia da superfície dos biocarvões BBC, BSM e BBC+BSM pode ser observada pelas imagens de MEV na Figura 3. A análise do BBC revela que ele tem textura rugosa (A) e vários poros heterogêneos semelhantes a favo de mel (B). A formação destes poros na superfície do biocarvão ocorre devido a remoção de matéria volátil durante a pirólise (PRADHAN et al., 2016; ZHAO et al. 2017). A presença de poros contribui para aumentar a área superficial e a CTC do biocarvão, consequentemente eleva o número de sítios de adsorção que oferece espaço para retenção de água e nutrientes no solo (VARMA; MONDAL, 2016).

Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura do biocarvão de bagaço de cana (BBC) com detalhe da superfície (A) e com detalhe dos poros (B).



Fonte: Do autor (2018).

Na superfície do BSM aparece uma estrutura fibrosa com feixes unidos (C, D), semelhante à estrutura que normalmente ocorre na superfície de cavacos de madeira após a serragem (FELIX et al., 2017), indicando que provavelmente a temperatura utilizada na pirólise acarretou pouca alteração do material original.

Com relação à análise da estrutura da superfície do biocarvão derivado da mistura das duas biomassas (BBC+BSM), foi possível notar que o comportamento foi semelhante ao apresentado pelo biocarvão de cada biomassa isolada, ou seja, as partículas de BBC mostraram a mesma tendência de formar poros heterogêneos longitudinalmente (E), enquanto as partículas provenientes de BSM apresentaram seções longitudinais fibrosas (F).

4.3.2 Analise química elementar

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da análise química elementar dos biocarvões produzidos. Os maiores teores de C foram observados no BBC, seguido do BBC+BSM e do BSM. Tais resultados estão associados a biomassa precursora que, devido a sua composição, exerce influência predominante no conteúdo elementar do biocarvão (ZHANG, et al., 2017). No processo da despolimerização da lignocelulose durante a pirólise, certa quantidade de C lábil da biomassa que seria volatilizada é transformada em carbono fixo (ZHAO et al., 2018). Domingues et al. (2017) reportaram comportamento semelhante para o biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar produzido a 350°C, o qual apresentou valores superiores de teor de C, quando comparado aos biocarvões de dejetos de frango, serragem de eucalipto, casca de café e casca de pinus, produzidos na mesma temperatura.

Tabela 4 – Médias dos teores de Carbono (C), Nitrogênio (N), Hidrogênio (H) e Oxigênio dos biocarvões produzidos.

Biocarvão	C	N	H	O
BBC	72,98a	1,30a	4,63b	18,90c
BSM	60,95c	1,13a	5,16a	31,37a
BBC+BSM	69,46b	1,17a	4,50b	22,26b

Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna, não diferem pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.
Fonte: Do autor (2018).

O teor de N exerce efeito benéfico como nutriente do solo, no entanto, os teores de N dos biocarvões deste estudo foram baixos e não apresentaram diferença estatisticamente.

Assim como o teor de C, o conteúdo de N no biocarvão depende da matéria prima da qual se originou.

Em relação aos teores de H e O, foram observados valores superiores desses elementos no BSM, corroborando com os resultados encontrados por Zhao et al. (2018) que evidenciaram que durante a pirólise, à medida que o teor de C aumenta, outros materiais lábeis como o H e o O são removidos por desoxigenação e desidratação da matéria prima. Essa tendência também foi relatada em outros estudos para estrume de porco, resíduo solido municipal, resíduos agrícolas (REHRAH et al., 2016; ZORZONOA et al., 2016).

4.4 Caracterização do Tecnossolo tratado com biocarvão

De forma geral, observa-se que o pH do Tecnossolo para todos os tratamentos e também para o controle apresentou caráter básico, assim, há uma tendência do aumento do pH com a adição do biocarvão BBC, o que pode estar relacionada a alcalinidade dos biocarvões derivados de resíduo agrícola. Tal comportamento também foi relatado por Purakayastha et al. (2016) e Silva (2016), os quais observaram que a adição de biocarvão provocou o aumento do pH do solo de 5,57 para 5,67 e 5,7 para 6,9, respectivamente. Por outro lado, com a adição de biocarvão BSM, o pH tende a diminuir, o que pode ter sido provocado pelo acidez do biocarvão.

Em relação aos teores de K no Tecnossolo, verificou-se que o biocarvão BBC+BSM a 15% apresentou valor mais elevado para este elemento, enquanto que o menor valor foi constatado para o biocarvão BSM a 5% v/v. Vendruscolo et al. (2016) avaliaram os atributos químicos de solo degradado em função da adição de biocarvão e encontraram que o mesmo pode aumentar teores de K no solo, sendo que esse incremento ocorre devido à presença desse cátion trocável nas cinzas do biocarvão (SILVA, 2016), e como não é volatilizado durante o processo de pirolise, permanece no produto final (FIGUEREDO et al., 2016).

Para os teores de P, o maior valor observado foi para a aplicação do biocarvão BBC a 15%, o qual apresentou um aumento de 1,23 mg kg^{-1} em relação ao tratamento controle. Esse resultado pode estar relacionado a adição de P no solo pelo biocarvão. De acordo com Sohi et al. (2009) o biocarvão também apresenta cinzas, que são fontes de P, K e outros elementos, que são mais solúveis e acessíveis o biocarvão.

Efeitos semelhantes da aplicação de biocarvão na disponibilidade de P foram relatados anteriormente por Jones et al. (2012) e Liu et al. (2016) que descobriram que a aplicação de *biochar* pode aumentar a disponibilidade de P no solo, através da adição do nutriente ou por

tornar o P já presente no solo mais disponível devido a mudanças no pH do solo (KLOSS, 2014).

De acordo com a Tabela 5, nota-se que os teores de Ca e Mg, assim como os indicadores de fertilidade do solo (CTC e V) obtidos para todos os Tecnossolos tratados com as diferentes doses de biocarvão, foram inferiores ao observado no tratamento controle, demonstrando que a aplicação do biocarvão não melhorou a disponibilidade destes nutrientes no Tecnossolo e nem a fertilidade do solo.

A aplicação dos biocarvões BBC (15%), BSM (5%), BSM (10%) e BBC+BSM (5%) promoveram uma redução de 0,13 $cmol_c$ dm^{-3} na acidez potencial (H+Al), esses resultados estão relacionados ao aumento do pH (VENDRUSCOLO et al. 2016), provocado por estes biocarvões no Tecnossolo.

A adição do biocarvão BSM nas doses de 10 e 15% v/v promoveu um aumento de 14,1 e 19,9 g kg^{-1} respectivamente na M.O. do Tecnossolo. De acordo com Gerlach et al. (2013), a matéria orgânica no solo é responsável pela transformação do solo em um ambiente favorável aos crescimento das plantas, o incremento desse material no solo pode gerar inúmeros benefícios devido seu efeito na agregação das partículas do substrato que, por sua vez, interferem na infiltração da água, retenção de umidade, drenagem, aeração, temperatura, atividades microbiológicas e também no desenvolvimento do sistema radicular.

Em relação aos teores de Fe, Cu e Mn pode-se observar uma tendência na redução da disponibilidade desses micronutrientes com a aplicação do biocarvão BBC (10%). Esse comportamento está relacionado com a formação de espécies de metal-carbonato e reações com grupos funcionais de superfície do biocarvão que funciona como um mecanismo de sequestro destes metais (YUAN; XU; ZHANG, 2011; IPPOLITO et al., 2017). A redução nos níveis de Fe é importante para possibilitar o desenvolvimento de plantas no substrato, pois altos níveis deste metal pode ocasionar toxidez nas plantas, devido à formação de placas de ferro nas raízes, impedindo a absorção de outros nutrientes e causa dano a estrutura da parede celular (SANTOS et al., 2011).

Com a adição dos biocarvões BBC e BSM em todas as concentrações testadas, os teores de Zn apresentaram valores inferiores ao controle, sendo que na concentração de 5% v/v do biocarvão de BSM apresentou menor valor na disponibilidade de Zn. Este resultado deve-se, provavelmente, a adsorção do Zn pelos biocarvões utilizados, ocasionando sua retenção.

Tabela 5 – Análise química do Tecnossolo sem aplicação e com aplicação de diferentes concentrações dos biocarvões utilizados ao final do cultivo da aroeirinha.

Variável	**Controle**	**BBC**			**BSM**			**BBC+BSM**		
		5 (%)	**10 (%)**	**15 (%)**	**5 (%)**	**10 (%)**	**15 (%)**	**5 (%)**	**10 (%)**	**15 (%)**
pH	7,8	7,8	7,9	8,0	8,0	7,9	7,7	7,9	7,7	7,9
K (mg dm^{-3})	41,22	43,25	37,16	45,28	30,06	35,13	42,23	42,23	35,13	50,35
P (mg dm^{-3})	13,51	14,49	13,46	14,74	12,24	12,29	12,99	13,70	12,43	14,04
Ca (cmolc dm^{-3})	2,50	1,96	1,86	1,60	1,54	1,56	1,71	1,65	1,53	1,68
Mg (cmolc dm^{-3})	0,22	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Al (cmolc dm^{-3})	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
H+Al (cmolc dm^{-3})	0,71	0,69	0,65	0,58	0,58	0,58	0,64	0,58	0,60	0,59
SB (cmolc dm^{-3})	2,83	2,17	2,06	1,82	1,72	1,75	1,92	1,86	1,72	1,91
CTC (cmolc dm^{-3})	3,54	2,86	2,71	2,40	2,30	2,33	2,56	2,44	2,32	2,50
V (%)	79,82	75,91	75,84	75,67	74,66	75,11	74,93	76,16	74,14	76,36
M.O. (g kg^{-1})	9,2	7,2	6,7	5,0	13,0	24,3	29,1	4,8	5,4	5,2
Fe (mg dm^{-3})	325,98	232,44	218,22	351,40	248,55	291,65	283,22	324,77	272,77	249,41
Zn (mg dm^{-3})	5,18	2,13	2,25	2,87	1,96	3,05	3,54	5,18	5,60	6,64
Cu (mg dm^{-3})	1,56	0,86	0,80	0,90	1,18	2,26	1,93	1,11	0,84	1,16
Mn (mg dm^{-3})	198,12	156,09	136,65	206,18	173,06	214,01	211,85	199,56	175,68	168,13
B (mg dm^{-3})	0,13	0,13	0,15	0,16	0,15	0,10	0,18	0,14	0,11	0,13

Fonte: Do autor (2018).

4.5 Efeito da aplicação dos biocarvões sobre o desenvolvimento da aroeirinha

De acordo com a Tabela 6 é possível verificar que não houve diferença significativa nos efeitos principais (biocarvão e concentrações), considerando um nível de significância de 5%. Quanto a interação entre os fatores biocarvão (BBC, BSM e BBC+BSM) e concentração (5, 10 e 15%) observou-se diferença significativa para as variáveis morfológicos DC, MSPA e MST (Tabela 6).

Tabela 6 – Análise de variância das variáveis morfológicos altura (H), diâmetro do coleto (DC), massa seca da parte aérea (MSPA), massa seca da raiz (MSRZ), massa seca total (MST) das plantas de *Schinus terebinthifolius* em viveiro.

Fonte de variação		**Valores dos Quadrados Médios**				
	GL	**H**	**DC**	**MSPA**	**MSRZ**	**MST**
Biocarvão (F1)	2	25,21^{ns}	0,3786^{ns}	0,2191^{ns}	0,1050^{ns}	0,0209^{ns}
Concentrações (F2)	2	2,492^{ns}	0,6471^{ns}	0,0816^{ns}	0,2948^{ns}	0,4970^{ns}
F1 x F2	4	15,008^{ns}	1,515*	1,1870*	0,3352^{ns}	2,7296*
Fat x Controle	1	2,025^{ns}	0,3429^{ns}	2,5251*	0,0518^{ns}	3,3005*
Resíduo	30	17,129	0,2944	0,2413	0,1488	0,6583

GL – graus de liberdade; * - significativo a 5% de probabilidade; ^{ns} – não significativo.
Fonte: Do autor (2018).

Verificou-se efeito não significativo (p>0,05) da interação entre os fatores estudados para os valores de H. Possivelmente estes resultados são reflexos dos altos teores de Fe disponível no Tecnossolo (Tabela 5), os quais ocasionaram toxidez nas plantas, prejudicando seu desenvolvimento. De acordo com Camargo e Freitas (1985) os principais sintomas de toxidez por Fe são, coloração castanho-escura nas folhas e posterior morte destas. Neste estudo foram constatados visualmente estes sintomas em algumas plantas nos diferentes tratamentos.

Jucoski et al. (2013) avaliando o impacto da toxidade do Fe no metabolismo oxidativo em plantas jovens de *Eugenia uniflora* constataram após 45 dias uma redução de 28% na taxa de crescimento relativo em altura nas plantas em ambiente com altas concentrações deste metal, além disso, nesse mesmo período, os autores observaram os sintomas de toxidez de ferro nas folhas e raízes das mudas, corroborando com os resultados encontrados no presente estudo.

A MSRZ não apresentou diferença significativa para a interação e nem para os diferentes biocarvões e concentrações, possivelmente as condições do substrato podem ter

contribuído para este resultado, pois de acordo com Morais et al. (2014) e Oliveira et al. (2016) o ganho de peso nas raízes está relacionado a estrutura física, química e biológicas do solo, corroborando com o presente estudo.

De acordo com Araújo (2016), o DC é uma variável utilizada para indicar a capacidade de sobrevivência da planta no campo. No desdobramento das interações (Tabela 7), em relação a variável DC, verificou-se que para as concentrações houve diferença significativa apenas na concentração de 5% v/v de biocarvão, sendo que o biochar BBC+BSM apresentou o melhor desempenho, com o resultado médio de 5,15 mm de DC. Para esta mesma variável como houve diferença significativa nos biocarvões BBC e BBC+BSM foi feita a análise de regressão onde foi possível verificar um comportamento linear crescente com as adições das concentrações do biocarvão BBC, por sua vez o biocarvão BBC+BSM apresentou um comportamento quadrático.

Tabela 7 – Desdobramento da interação para as variaveis diâmetro do coleto (DC), massa seca da parte aérea (MSPA) e massa seca total (MST) das plantas de *Schinus terebinthifolius* em viveiro.

Biocarvão	**Concentração**			**Equação de regressão**	**R²**
	5%	**10%**	**15%**		
			DC (mm)		
BBC	3,52b	4,27a	4,83a	Y=2,9+0,13x	0,99*
BSM	4,02b	4,35a	4,31a		ns
BBC+BSM	5,15a	3,81a	4,61a	Y=8,6-0,91x+0,04x²	0,99*
			MSPA (g)		
BBC	1,00b	2,02a	1,92a	Y=0,72+0,09x	0,67*
BSM	1,57ab	1,33a	1,44a		ns
BBC+BSM	2,26a	1,2a	1,67a	Y=4,86-0,67x+0,03x²	0,99*
			MST (g)		
BBC	1,56b	3,26a	3,31a	Y=0,96+0,17x	0,77*
BSM	2,64ab	2,52a	2,80a		ns
BBC+BSM	3,45a	2,07a	2,69a		ns

* - significativo a 5% de probabilidade; ns – não significativo. Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna, não diferem pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.
Fonte: Do autor (2018).

Assim como o DC, para a variável MSPA houve diferença significativa apenas para a concentração de 5% v/v de biocarvão, sendo o melhor desempenho obtido com a aplicação do biocarvaõ BBC+BSM, que apresentou uma média de 2,26 g (Tabela 7). Para esta mesma variável houve diferença significativa nas concentrações dos biocarvões BBC e BBC+BSM. Por meio da análise de regressão é possível afirmar que o biocarvão BBC apresentou

comportamento linear crescente, enquanto o biocarvão BBC+BSM apresentou comportamento quadrático.

Em relação a variável MST, houve diferença significativa apenas na concentração de 5% v/v, sendo que o melhor biocarvão foi o BBC+BSM que apresentou uma média de 3,45 g. De acordo com a análise de regressão houve ajuste para o BBC, que apresentou comportamento linear crescente para as diferentes concentrações (Tabela 7).

De acordo com a Tabela 6 a interação dos fatores com o controle foi significativa, com isso é apresentado o desdobramento na Tabela 8. Para as variáveis H, DC e MSRZ o controle não foi significativamente diferente dos tratamentos. Já para a variável MSPA foi possível verificar que o controle foi estatisticamente diferente apenas para os biocarvões BBC (5%) e BBC+BSM (10%), sendo que o controle obteve a maior média para esta variável, evidenciando que as modificações causadas no Tecnossolo pela adição dos biocarvões não afetou o ganho em biomassa pelas plantas quando comparado ao controle.

Tabela 8 **-** Médias das variáveis morfológicos altura (H), diâmetro do coleto (DC), massa seca da parte aérea (MSPA), massa seca da raiz (MSRZ), massa seca total (MST) das plantas de *Schinus terebinthifolius* em viveiro.

Fonte de variação	**Parâmetros Morfológicos**				
	H (cm)	**DC (mm)**	**MSPA (g)**	**MSRZ (g)**	**MST (g)**
Controle	18.77a	4.63ab	2.44a	1.22a	3.66a
BBC (5%)	15.57a	3.52b	1.00c	0.56a	1.56b
BBC (10%)	17.82a	4.27ab	2.02abc	1.24a	3.26ab
BBC (15%)	17.60a	4.83ab	1.92abc	1.39a	3.31ab
BSM (5%)	21.57a	4.02ab	1.57abc	1.07a	2.64ab
BSM (10%)	19.47a	4.35ab	1.33abc	1.19a	2.52ab
BSM (15%)	18.00a	4.31ab	1.44abc	1.35a	2.80ab
BBC+BSM (5%)	18.15a	5.15a	2.26ab	1.19a	3.45a
BBC+BSM (10%)	15.30a	3.81b	1.2bc	0.87a	2.07ab
BBC+BSM (15%)	18.72a	4.61ab	1.67abc	1.01a	2.69ab

Médias seguidas de letras minúsculas iguais na mesma coluna, não diferem pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.
Fonte: Do autor (2018).

De acordo com Trautenmuller et al. (2017) maiores alturas propiciam aumento do acumulo de fitomassa, no entanto, esse comportamento não foi constatado neste trabalho, pois

apesar de não haver diferença significativa entre as médias dos tratamentos, a maior média em altura (H) encontrada foi na aplicação do biocarvão BSM (5%) (Tabela 8).

Em relação a variável MST o controle foi significativamente diferente apenas do tratamento BBC (5%), no qual o controle apresentou média superior (Tabela 8), esse comportamento ocorre devido à baixa produção de biomassa seca pela raiz e pela parte área ocasionado pelo desenvolvimento limitado que as plantas obtiveram para este tratamento, o que refletiu nos menores valores de MSPA e MSRZ e consequentemente reduziu o MST. Trazzi (2014) avaliando o efeito do biocarvão na produção de mudas e no crescimento inicial de *Pinus taeda* observou comportamento semelhante, em que nas doses em que a mudas obtiveram os menores valores de produção de fitomassa na MSPT e MSRZ, resultaram no menor valor de MST.

5 CONCLUSÃO

A aplicação dos diferentes biocarvões foi capaz de promover alterações no Tecnossolo após a implantação da espécie testada, aumentando a biodisponibilidade de K e Zn (BBC+BSM 15%), P (BBC 15%), matéria orgânica (BSM 15%), Cu (BSM 10%), Mn (BSM 10 e 15%), além de reduzir consideravelmente a disponibilidade de Fe (BBC 10%).

Apesar das alterações nos atributos químicos do Tecnossolo, o desenvolvimento da espécie florestal testada para avaliar as modificações pela aplicação do biocarvão no Tecnossolo foi limitada devido à toxidez pelos altos teores de Fe.

Desta forma, mais estudos são necessários para avaliar o efeito do biocarvão em Tecnossolos formados por rejeito de mineração, assim como testar os efeitos de biocarvões produzidos com diferentes matérias primas e sob diferentes condições de produção.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R.O.P.; SANCHEZ, L.E. Revegetação de áreas de mineração: critérios de monitoramento e avaliação do desempenho. **Revista Árvore**, v.29, p. 47-54, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D1762-84: standard method for chemical analyses of wood charcoal. Philadelphia, 2007. 2 p

ANAWAR, H. M. et al. Biochar: an emerging panacea for remediation of soil contaminants from mining, industry and sewage wastes. **Pedosphere**, v.25, n.5, p. 654–665, 2015.

ARAÚJO, D. D. **Efeito do biochar de lodo de esgoto no crescimento inicial de mudas de** *Erythrina velutina willd*. 2016. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestais) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

BAHNG, M.K. et al. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: a review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 651, n. 2, p. 117-138, 2009.

BRENNAN, A. et al. Effects of biochar amendment on root traits and contaminant availability of maize plants in a copper and arsenic impacted soil. **Plant and Soil**, v.379, p.351-360, 2014.

BREWER, C.E. et al. Criteria to select biochars for field studies based on *biochar* chemical properties. **BioEnergy Research**, New York, v. 4, n. 4, p. 312–323, 2011.

BROWNSORT, P. A. Biomass pyrolisis processes: review of scope, control and variability. **United Kingdom Biochar Research Centre**, v.1, p. 1-39, 2009.

CAMARGO, C. E. O.; FREITAS, J. G. Tolerância de cultivares de trigo a diferentes níveis de ferro em solução nutritiva. Bragantina, v. 44, p. 65-75, 1985.

CAMARGO, F. L. **Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante**. 2006. 262 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CHAN, K.Y., XU, Z., 2009. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. Earthscan, London, p. 67-84.

CONZ, R. F. et al. Effect of pyrolysis temperature and feedstock type on agricultural properties and stability of biochars. **Agricultural Sciences**, v.8, p. 914-933, 2017.

CREAMER, A. E.; GAO, B.; ZHANG, M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. **Chemical Enginnering Journal**, v. 249, p. 174-179, 2014.

DELUCA, T.H.; MACKENZIE, M.D.; GUNDALE, M.J. Biochar effects on soil nutrient transformation. Capítulo 14. In: LEHMANN J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management science and technology**. London, Earthscan, p. 251–280. 2009.

DOMINGUES, R. R. et al. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **Plos one**, p. 1-19, 2017.

DUTTA, A. et al. Techno-economics for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol by indirect gasification and mixed alcohol synthesis. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v.31, n.2, p. 182-190, 2012.

ELYOUNSSI, K. et al. J. Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: a thermogravimetric study. **Fuel**, Oxford, v. 96, p. 161–167, 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (Brasil). **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed revista. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2011. 230p.

ENDERS, A. et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 114, p. 644-653, 2012.

FELIX, C. R. O. et al. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Revista Matéria**, Suplemento, 2017.

FELLET, G.; MARMIROLI, M.; MARCHIOL, L. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. **Science of the Total Environment**, 468-469, p. 598-608, 2014.

FIGUEREDO, C. et al. Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 64, p. 881-889, 2017.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES (FAO). 2015. Status of the world's resources - Main report. Rome. 648 p.

FORJÁN, R. et al. Contributions of a compost-biochar mixture to the metal sorption capacity of a mine tailing. **Environmental Science and Pollution Research**, v.23, p. 2595-2602, 2016.

GHANI, W.A.W.A.K. et al. Biochar production from waste rubber-wood sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 44, p. 18–24, 2013.

GRABER, E.R. et al. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. **Plant Soil**, v.337, p. 481–496, 2010.

GERLACH, G. A. X. et al. Aplicação de fertilizante orgânico e mineral em feijoeiro irrigado no período "de inverno". **Enciclopédia biosfera**, v. 9, n. 16, p. 285-294, 2013.

GUL, S. et al. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 206, p. 46-59, 2015.

HOSSAIN, K. M. et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, vol. 92, 2011, pp. 223-228.

INTERNATIONAL UNION OF SOIL SCIENCES (IUSS) Working Group WRB.2014. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. nº 106. FAO, Rome.

IPPOLITO, J. A. et al. Biochars reduce mine land soil bioavailable metals. **Journal of Environmental Quality**, v. 46, n. 2, p. 411-419, 2017.

JEFFERY, S. et al. The way forward in biochar research: targeting trade-offs between the potential wins. **GCB Bioenerg**. v.**7,** p. 1–13, 2015.

JIANG, S. et al. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions. **Chemosphere**, v. 142, p. 64-71, 2016.

JEONG, C. Y.; DODLA, S. K.; WANG, J. J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. **Chemosphere**, v. 146, p. 4-13, 2015.

JONES, D.L.et al. Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. **Soil Biol. Biochem**., v. 45, p. 113–124, 2012.

JOSEPH, S.D. et al. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, v.48, p.501-515, 2010.

JUCOSKI, G. O. et al. Impact of iron toxicity on oxidative metabolism in young *Eugenia uniflora* L. plants. **Acta Physiol Plant**, v. 35, p. 1645-1657, 2013.

KÄMPF, N. et al. Classification of Amazonian Dark Earths in the Brazilian Amazon. LEHMANN, J.; KERN, D. C.; GLASER, B.; WOODS, W. I. **Amazonian Dark Earths: Origin, properties, management**. Dordrecht, Kluwer, 77-102. 2003.

KIM, K. H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, v. 118, p. 158 162, 2012.

KITAMURA, A. E. et al. Recuperação de um solo degradado com a aplicação de adubos verdes e lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 405-416, 2008.

KLOSS, S. et al. Characterization of slow pyrolysis *biochars*: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on *biochar* properties. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 41, p. 990–1000, 2012.

KLOSS, S. et al. Biochar application to temperate soils: effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions. **J. Plant Nutr. Soil Sci**, v. 177, p. 3-15, 2014.

KWAPINSKI, W. et al. *Biochar* from biomass and waste. **Waste and Biomass Valorization**, Dordrecht, v. 1, p. 177-189, 2010.

LAL, R. Challenges and opportunities in soil organic matter research. **European Journal of Soil Science,** vol. 60, p. 158-169, 2009.

LEE, Y. et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 ◦C. **Bioresour. Technol**., v.148, p. 196–201, 2013.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. **Frontiers in Ecology and the Environment**, Washington, v. 5, n. 7, p. 381-387, 2007.

LEHMANN, J., RONDON, M., 2006. Biochar soil management on highly weathered soils in the humid tropics. In: BALL, A.S., FERNANDES, E., HERREN, H., HUSSON, O., LAING, M., PALM, C., PRETTY, J., SANCHEZ, P., SANGINGA, N., THIES, J. (Eds.), **Biological Approaches to Sustainable Soil Systems**. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 517–530.

LEHMANN, J. et al. Biochar effects on soil biota – A review. **Soil Biology e Biochemistry**, 43, 1812–1836. 2011.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management**. Editora Earthscan. USA. 2009.

LEHMANN, J. et al. Near edge X ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, p. 1013, 2005.

LEHMANN, J. et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, v. 249, p. 343-357, 2003.

LIANG, B. et al. Black carbon increases cations exchange capacity in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.70. p.1719-1730, 2006.

LIU, L.; CHEN, P.; SUN, M. X.; SHEN, G. Q.; SHANG, G. F. Effect of biochar amendment on PAH dissipation and indigenous degradation bacteria in contaminated soil. **J Soil Sediment.**, v.15, p. 313–322, 2015.

LIU, Y. et al. Impacts of biochar addition on rice yield and soil properties in a cold waterlogged paddy for two crop seasons. **Field Crops Research**, v. 191, p. 161-167, 2016.

LU, K. et al. Effect of bamboo and race straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, v.186, p. 285-292, 2017.

MA, L. et al. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 4, p. 859-873, 2012.

MADARI, B. E. et al. Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo. In: TEIXEIRA, W. G. et al. **As terras pretas de índio da Amazônia**: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: EMBRAPA Amazônia Ocidental, 2009. p. 174-187.

MAJOR, J. et al. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. **Plant and Soil**, v. 333, p. 117-128. 2010.

MORAIS, E. G. et al. Uso de húmus sólido e diferentes concentrações de húmus líquido em características agronômicas da alface. **Cadernos de Agroecologia**, v.9, n. 4, p.1-5, 2014.

MORALI, U.; YAVUZEL, N.; SENSOZ, S. Pyrolysis of hornbeam (Carpinus betulus L.) sawdust: Characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresource Technology**, v.221, p. 682-685, 2016.

MUKOME, F. N. D. et al. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.61, p. 2196-2204, 2013.

NGUYEN, B.T.; LEHMANN, J. Black carbon decomposition under varying water regimes, **Organic Geochemistry**, vol. 40, 2009, pp. 846-853.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Quimica Nova**, v. 34, n. 3, p. 472–476, 2011.

OLIVEIRA, V. Z. et al. Efeito da matéria orgânica no crescimento de plantas de girassol (*Helianthus annuus* L.) cultivadas em Latossolo Amarelo. Revista Biociências, Taubaté, v. 22, n. 1, p. 1-9, 2016.

PIRES, I. C. S. A. **Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.).** 2017. 42 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

PRADHAN, D. et al. Pyrolysis of Mahua seed (*Madhuca indica*) – Production of biofuel and its characterization. **Energy Conversion and Management**, v. 108, p. 529-538, 2016.

PURAKAYASTHA, T. J. et al. Effect of pyrolysis temperatures on stability and priming effects of C3 and C4 biochars applied to two diferente soils. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 107-115, 2016.

PUTRINO, S. M. **Tecnossolos Úbicos do parque linear Ribeirão das Pedras, Campinas/SP**. 2017. 134 p. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, 2017.

R CORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2016.

RAJKOVICH, S. et al. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. **Biol. Fertil. Soils**, v.48, n.3, p. 271−284, 2012.

REHRAH, D. et al. Physico-chemical characterization of biochars from solid municipal waste for use in soil amendment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p. 42-53, 2016.

ROBERTS, D. A. et al. Algal biochar enhances the re-vegetation of stockpiled mine soils with native grass. **Journal of Environmental Management**, v.161, p.173–180, 2015.

RODRIGUEZ-VILA, A. et al. Phytoremediating a copper mine soil with *Brassica juncea* L., compost and biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 11293-11304, 2015.

RÓZ, A. L. et al. Maximização do teor de carbon fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbon. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, n.8, p. 810-814, 2015.

SANTOS, T. C. et al. Crescimento inicial de aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) e tomate transgênico AVP1OX (*Solanum lycopersicum* L.) sob diferentes níveis de ferro. **Natureza on line**, v. 9, n. 3, p. 152-156, 2011.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins:** occurrence, formation, structure and reation. New York: J. Wiley, 1971. 916 p.

SILVA, W. M. **Aplicação de biochar de resíduos de café em Neossolo Regolítico**: efeitos nas características químicas e biológicas e na produção de milho e feijão. 2016. 57 p. Dissertação (Mestrado em Produção Agrícola) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Garanhuns, 2016.

SINGH, B.; SINGH, B.P.; COWIE, A. L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, v.48, n.7, p. 516-525, 2010.

SOARES, S. S. et al. Valorização do bagaço de cana-de-açúcar na produção de painéis aglomerados de baixa densidade. **Brazilian Journal of Wood Science**, v. 8, n. 2, p. 64-73, 2017.

SOHI, S. P. et al. **Biochar, climate change and soil**: a review to guide future research. CSIRO Land and Water Science Report, 2009. 64 p.

STEINER, C. et al. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant and Soil**, 275-290., v. 291, p. 275-290, 2007.

SULIMAN, W. et al. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. **Biomass and Bioenergy**, v.84, p. 37-48, 2016.

TAN, C. et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of *biochar* derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 164, p. 47–54, 2014.

TRAUTENMULLER, J. W. et al. Avaliação de plantas de *Cordia americana* em viveiro utilizando caracteres morfológicos. **BIOFIX Scientific Journal**, v.2, n. 2, p. 65-70, 2017.

TRAZZI, P. A. **Uso do biocarvão na produção de mudas e no crescimento inicial de *Pinus taeda* L**. 2014. 117 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Physicochemical characterization and pyrolysis kinetics of wood sawdust. **Energy Sources**, v. 38, n. 17, p. 2536-2544, 2016.

VEIGA, T. R. A. L. et al. Different plant biomass characterizations for biochar production. **Cerne**, v.23, n.4, p. 529-536, 2017.

VENDRUSCOLO, E. P. et al. Atributos químicos de solo degradado em função da adoção de biochar, culturas de cobertura e residual da aplicação de lodo de esgoto. **Revista de Ciências Agrarias**, v. 59, n.3, p. 235-242, 2016.

WONG, M. H. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. **Chemosphere**, v. 50, 775–780. 2003.

YUAN, J.; XU, R.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresour. Technol**., v. 102, p. 3488–3497, 2011.

ZHANG, J.; WANG, Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture. **Cleaner Production**, v. 112, p. 3927-3934, 2016.

ZHANG, H. et al. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. **Biomass and Bioenergy**, v.105, p. 136-146, 2017.

ZHAO, L. et al. Heterogeneity of *biochar* properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 256/257, p. 1-9, 2013.

ZHAO, B. et al. Surface characteristics and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the bio-char produced by co-pyrolysis from municipal sewage sludge and hazelnut shell with zinc chloride. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 375-383, 2017.

ZHAO, B. et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Prodution**, v.174, p. 977-987, 2018.

ZORZONA, R. et al. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. **Chemosphere**, v.144, p.122–130, 2016.